

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЦИРКОНА

Вотяков С.Л., Щапова Ю.В.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, votyakov@igg.uran.ru*

Циркон - ярко люминесцирующий минерал; люминесценция широко используется для изучения его примесных и собственных дефектов в различных приложениях: в гео- и петрохронологии в связи с решением проблемы замкнутости U-Pb-системы минерала, при прогнозировании сохранности цирконовых керамик для утилизации радиоактивных элементов и др. [Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Kirsh, Townsend, 1987; Hanchar, Rudnic, 1995; Gotze et al., 1999; Remond et al., 2000; Kempe et al., 2000; Poller et al., 2001; Gaft, 2002; Laruhin et al., 2002; Correcher et al., 2007].

Для обоснования моделей центров люминесценции (ЦЛ) в цирконе, требующих исследования как внутри-, так и межзонных электронных процессов, в работе изучена люминесценция при 10 и 300 К структурно-совершенного циркона (на примере образцов

I-II из кимберлитов Якутии) при его селективном возбуждении синхротронным излучением с энергией от видимого до мягкого рентгеновского диапазона (синхротрон DORIS, HASYLAB, Германия, рис. 1-2). Проанализированы спектры свечения в диапазоне 2.5-6 эВ и спектры возбуждения основных ЦЛ; рассмотрена их физическая природа; проведено сопоставление свойств минерала, содержащего ростовые (радиационные) дефекты структуры, и термически рекристаллизованного. Рассмотрены особенности зонного строения циркона; выполнена оценка ширины запрещенной зоны ( $E_g = 7.1$  эВ). Селективное возбуждение с энергией  $E_{\text{возб}} < E_g$ ,  $E_{\text{возб}} \sim E_g$  и  $E_{\text{возб}} > E_g$  использовано для выделения ЦЛ, связанных как с дефектами примесной («собственной») - ростовой и радиационной природы, так и собственно с матрицей минерала, возможно, с участием экситонов.

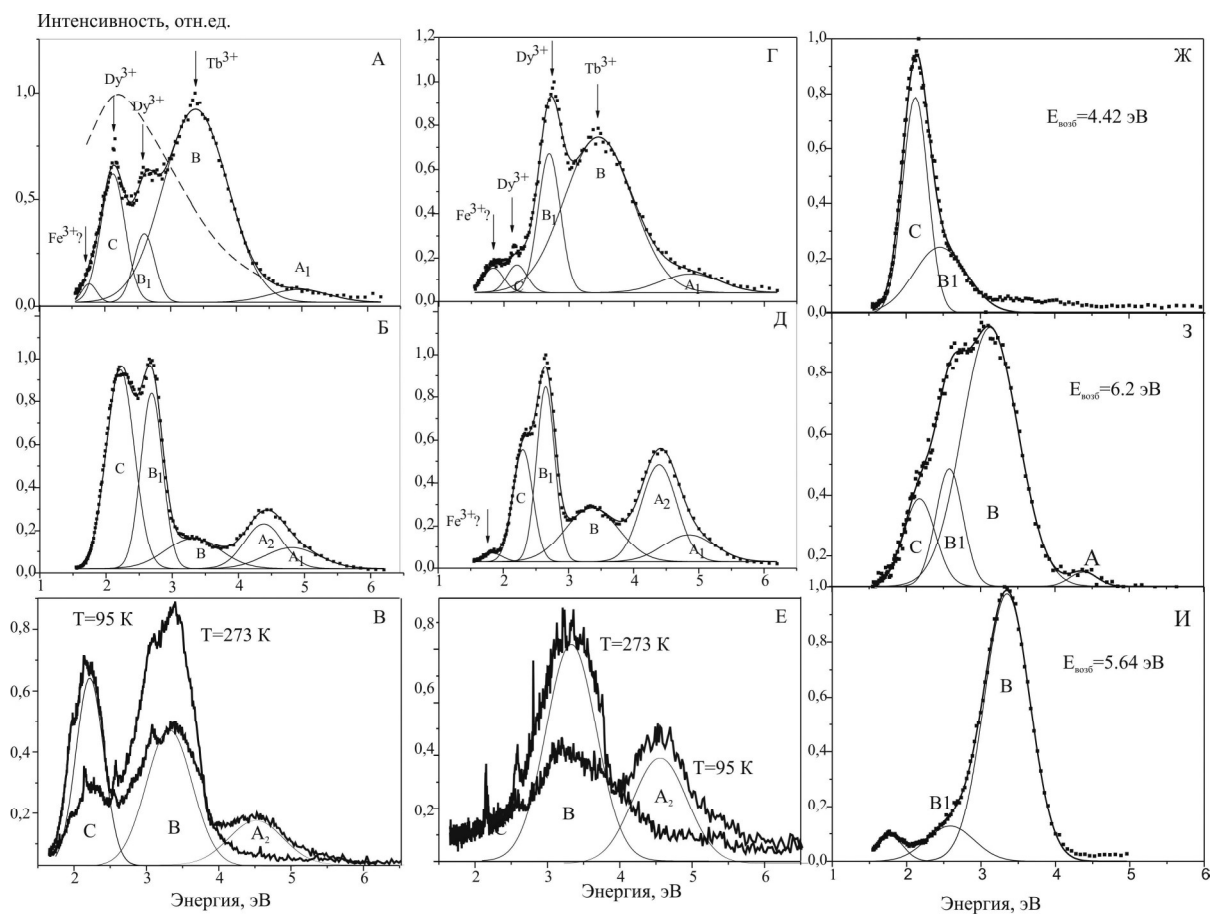


Рис. 1. Спектры люминесценции при возбуждении синхротронным излучением с энергией  $E_{\text{возб}} = 6.89$  (а-б, г-д), 4.42 (ж), 6.2 (з), 5.64 эВ (и) и рентгеном (в, е) и их разложение на компоненты гауссовой формы в цирконах I (а-в, ж-з) и II (г-е, и). T=300 (а, г), 10 (б, д, ж-и), 95 и 273 К (в, е)

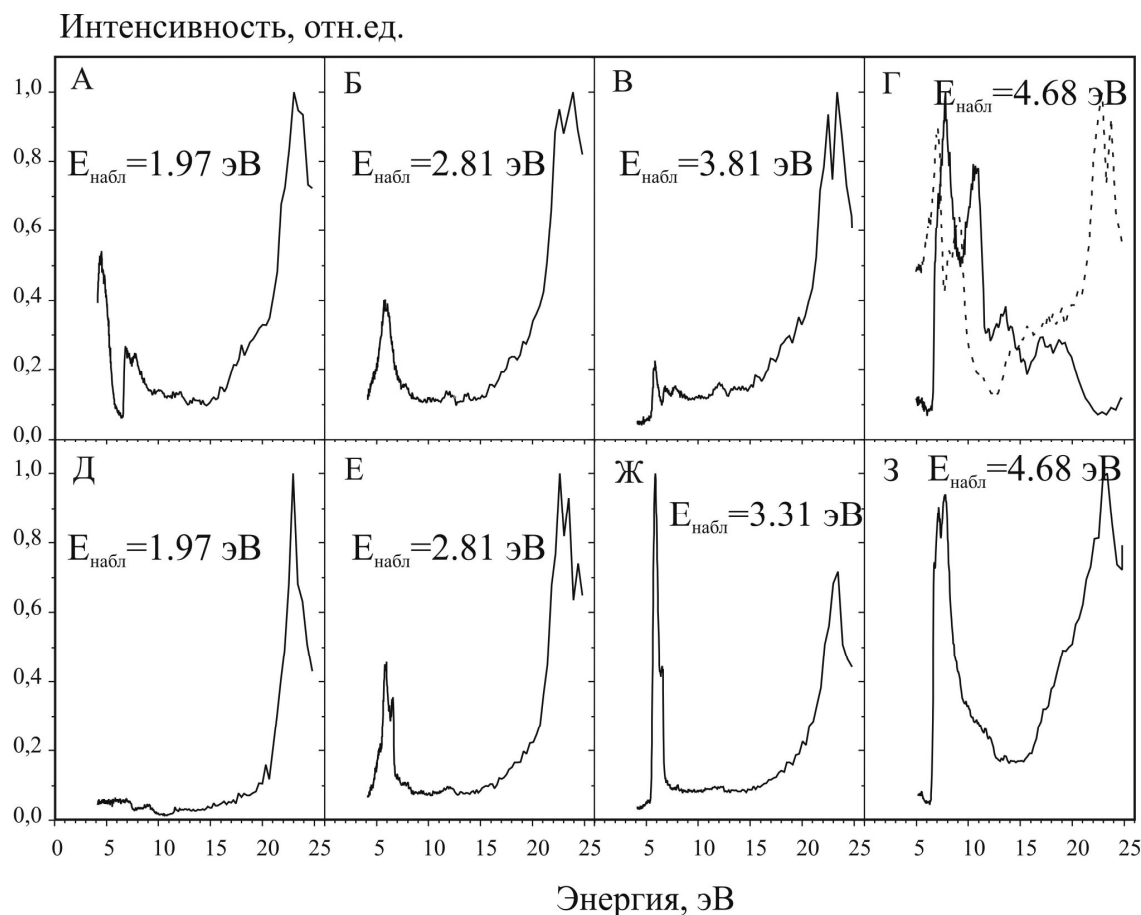


Рис. 2. Спектры возбуждения синхротронной люминесценции (сплошные линии) в полосах ЦЛ С (а, д –  $E_{\text{набл}}=1.97$  эВ),  $B_1$  (б, е –  $E_{\text{набл}}=2.81$  эВ), В (в –  $E_{\text{набл}}=3.81$  эВ; ж –  $E_{\text{набл}}=3.31$  эВ),  $A_1$  (г, з –  $E_{\text{набл}}=4.68$  эВ) и спектр отражения (пунктир) цирконов I (а-г) и II (д-з).  $T=10$  К

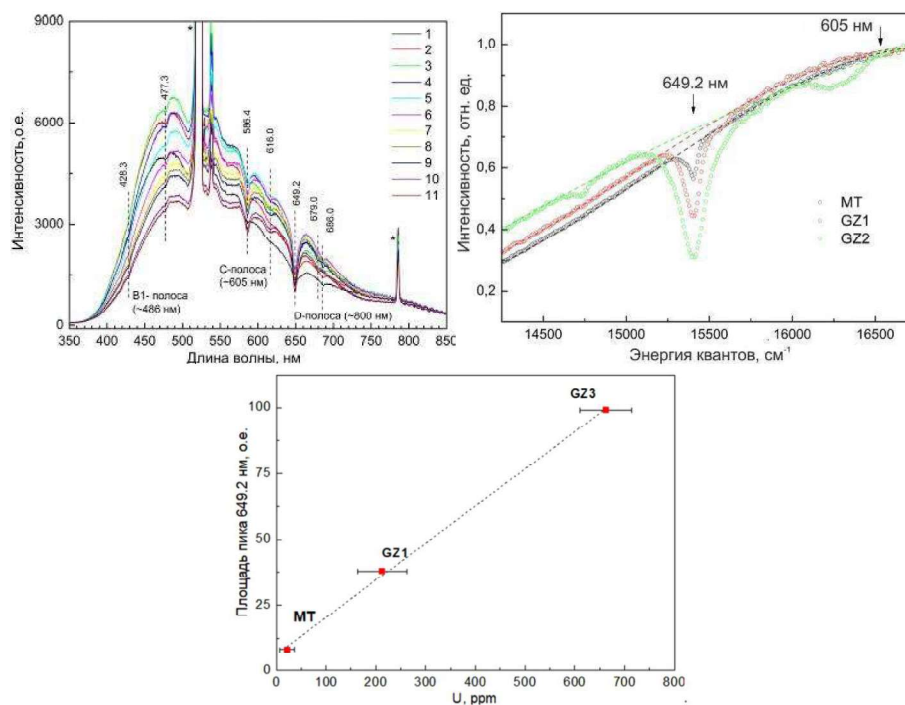


Рис. 3. Спектры ФЛ циркона GZ3 при  $T=6.5-300$  К (а) (1-11 – 300, 260, 220, 180, 140, 100, 80, 60, 40, 20 и 6.5 К, соответственно; пунктир – провалы в спектрах; звездочки – наложенные линии 517-526 нм лазера накачки 787 нм и лазера возбуждения ФЛ); фрагменты спектров ФЛ циркона MT, GZ1 и GZ3 в области провала 649.2 нм, нормированные на интенсивность ЦЛ С (б); зависимость интегральной интенсивности (площади) провала 649.2 нм в цирконе MT, GZ1 и GZ3 от содержания U

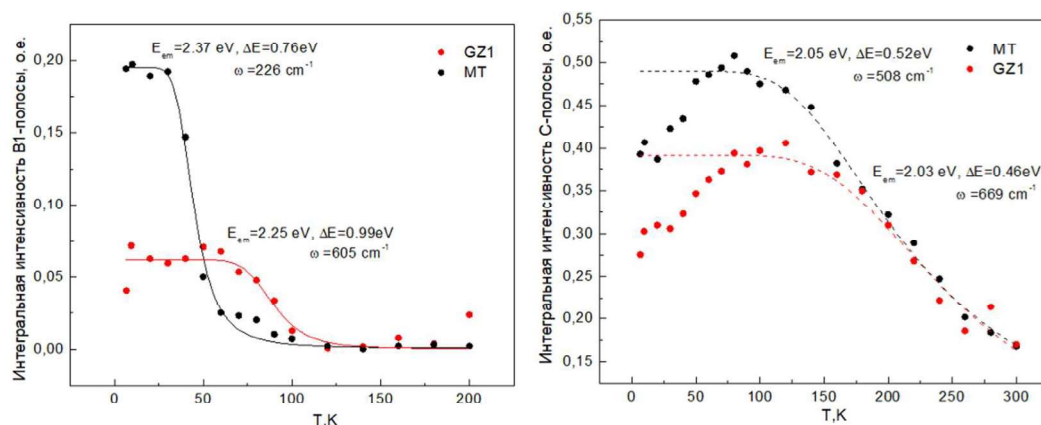


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной интенсивности полос  $B_1$  (а) и  $C$  (б) в цирконе МТ, GZ1 и их аппроксимация законом Мотта.  $E_m$ ,  $\Delta E$  - значения максимума и ширины полос  $B_1$  и  $C$  при  $T=6.5-30$  и  $100$  К, соответственно;  $\omega$  - значения энергии активации тушения полос

Табл. Содержание U и Th в цирконе, расчетные значения накопленной радиационной дозы и эффективной дозы ( $D_a$ ,  $D_a^{\text{эф}}$ ), ширина (FWHM) рамановской линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  и средний размер кристаллита (d)

№	Образец	U, ppm	Th, ppm	$D_a$ , $10^{18}$ α/г	$D_a^{\text{эф}}$ , $10^{18}$ α/г	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	d ***, нм
1	МТ <sub>отож</sub>	6-36*	н/о	-	-	-	-
2	МТ <sub>исх</sub>	6-36*	н/о	0.02–0.13	-	$2.5 \pm 0.02$	>50
3	GZ1	212	143	0.62	0.345	$4.97 \pm 0.13$	20-32
4	GZ2	589	329	1.59	0.875	$7.13 \pm 0.74$	12-18
5	GZ3	662	353	1.84	1.009	$11.9 \pm 1.3$	5-9
6	GZ4	924	1017	3.09	1.701	$17.6 \pm 1.3$	3-6
7	GZ5	2048	986	5.58	3.07	$29.6 \pm 3.1$	<3
8	GZ6	3586	829	9.22	5.073	Не опр.	Не опр.

Примечание. \* по данным ТИМС [Black, Gulson, 1978], остальные – по данным микрозонда; \*\* с эмпирической поправкой на частичное термическое восстановление структуры, следуя [Nasdala et al., 2004]; \*\*\* оценка значения d по ширине линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$ , следуя [Vaczi, Nasdala, 2016].

На примере серии структурно-несовершенных цирконов (образец МТ из карбонатитов Австралии, GZ1-GZ6 из россыпей Шри-Ланка) с дозой автооблучения от  $0.02$  до  $5.07 \cdot 10^{18}$  α-расп/г (табл.) выполнено исследование их фотолюминесценции (ФЛ) при  $300$  К при возбуждении ксеноновой лампой и лазерными линиями  $473, 488, 514, 633$  нм, а также при  $6.5-320$  К при возбуждении лазерными линиями  $263, 527, 1053$  нм. Установлено, что контуры спектра широкополосной ФЛ цирконов имеют ряд провалов (рис. 3), обусловленных реабсорбцией ФЛ центрами поглощения - ионами примесного  $U^{4+}$ ; изучено влияние на реабсорбцию вариаций концентрации U, температуры наблюдения и степени радиационной деструкции минерала; интерпретировано кристаллохимическое состояние примесного U в структуре. Выполнен анализ физических механизмов излучательных и колебательных процессов в структурно-несовершенных цирконах; предложены модели процессов (рис. 4). На примере ряда зерен аксессуарного циркона проде-

монстрированы возможности комплексного подхода, включающего анализ спектров ФЛ и рамановского рассеяния с пространственным разрешением до  $1$  мкм, карт распределения положения и ширины люминесцентных и рамановских линий к исследованию локальных особенностей структуры зерен циркона.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А., Крохалев В.Ю., Коржинская В.С. Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. Матер. 1986. Т. 22. С. 281-286.
2. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.

3. Correcher V., Garcia-Guinea J., Robredo L.M., Sanchez-Muoz L. Spectra luminescence characterization of metamictization in a Brazilian zircon megacryst // *Radiation Measurements*. 2007. doi:10.1016/j.radmeas.2007.10.041
4. Gaft M., Shinno, Panczer G., Reisfeld R. Laser-induced time-resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon // *Mineralogy and Petrology*. 2002. V.76. P. 235-246.
5. Gotze J., Kempe U., Habermann D., Nasdala L., Neuser R.D., Richter D.K. High-resolution cathodoluminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrital zircons // *Mineral Mag.* 1999. V. 63. P. 179-187.
6. Hancher J.M., Rudnic R.L. Revealing hidden structures: the application of cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to dating zircons from lower crustal xenoliths // *Lithos*. 1995. V. 36. P. 289-303.
7. Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany // *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 415-455.
8. Kirsh Y., Townsend P.D. Electron and hole centers produced in zircon by X-irradiation at room temperature // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. P. 967-980.
9. Laruhin M.A., van Es H.J., Bulka G.R., Turkin A.A., Vanshtein D.I., den Hartog H.W. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon ( $ZrSiO_4$ ) // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. 3813-3831.
10. Poller U., Huth J., Hoppe P., Williams I.S. REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Western Carpathian Variscan granitoids: a combined cathodoluminescence and ion microprobe study // *Am. J. Sci.* 2001. V. 301. P. 858-876.
11. Remond G., Phillips M.R., Roques-Carmes C. Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials // *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 59-126.